

PCT/JP 2004/014734

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D 09 DEC 2004

WIPO

PCT

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 4 4 4 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 7 4 4 4 5]

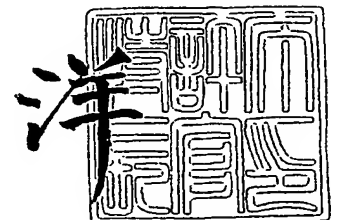
出 願 人 住 友 チ タ ニ ウ ム 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 2 6 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 0 7 4 3 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 P3463AP811
【提出日】 平成16年 3月16日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫殿
【国際特許分類】 C22C 14/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 小笠原 忠司
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 山口 誠
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 堀 雅彦
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 上西 徹
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 竹村 和夫
【特許出願人】
 【識別番号】 397064944
 【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100123467
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 柳館 隆彦
 【電話番号】 06-6201-3851
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 233527
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0216663

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、 CaCl_2 を含む熔融塩を、熔融 Ca 合金を陰極に用いて電気分解することにより、前記熔融 Ca 合金中の Ca 分を増加させる、電気分解による Ca 生成工程と、Ca 生成工程により Ca が増加した熔融 Ca 合金を、 CaCl_2 を含む熔融塩に接触させて、該熔融塩中に Ca を溶解させる Ca 補充工程と、Ca 補充工程により Ca が溶解した熔融塩に、 TiCl_4 を含む金属塩化物を供給して、熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる、還元反応による Ti 生成工程とを含むことを特徴とする熔融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 2】

熔融塩中に生成した Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する Ti 分離工程を含む請求項 1 に記載の熔融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 3】

CaCl_2 を含む熔融塩を電解槽及び反応槽内に保持し、電解槽内で電解による Ca 生成工程を行なうと共に、電解槽から反応槽へ熔融 Ca 合金を輸送して、反応槽内で Ca 補充工程及び Ti 生成工程を行ない、反応槽内で Ca が消費された熔融 Ca 合金を電解槽へ逆送する請求項 1 に記載の熔融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 4】

前記電解槽における熔融塩の温度を、前記反応槽における熔融塩の温度より低くする請求項 3 に記載の熔融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 5】

電解槽を兼ねる反応槽内に CaCl_2 を含む熔融塩を保持して、熔融 Ca 合金を陰極に用いた電気分解を行なうと共に、反応槽内の熔融塩、及び該熔融塩と熔融 Ca 合金の界面を、隔壁により陽極側と反陽極側に分離し、陽極側で Ca 生成工程を行ない、反陽極側で Ca 補充工程及び Ti 生成工程を行なう請求項 1 に記載の熔融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 6】

前記電気分解に伴って陽極側に生成する Cl_2 を TiO_2 に反応させて TiCl_4 を生成する塩化工程を含み、該塩化工程で生成された TiCl_4 を還元反応による Ti 又は Ti 合金の生成反応に使用する請求項 1 に記載の熔融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 7】

前記 Ti 分離工程では、反応槽内に生成された Ti 又は Ti 合金を熔融塩と共に前記反応槽の外へ抜き出して、槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する請求項 2 に記載の熔融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 8】

Ti 分離工程で Ti 又は Ti 合金から分離された熔融塩を、電気分解による Ca 生成工程及び／又は還元反応による Ti 生成工程に導入する請求項 2 に記載の熔融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 9】

Ti 分離工程で Ti 又は Ti 合金から分離された熔融塩を、Ti 生成工程に使用して Ca が消費された熔融 Ca 合金と反応させて、熔融塩中の未反応 Ca により熔融 Ca 合金中の Ca を増加させ、その熔融 Ca 合金を Ca 補充工程に使用する請求項 2 に記載の熔融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 10】

前記 CaCl_2 を含む熔融塩は、 CaCl_2 の他に、 NaCl 、 KCl 、 LiCl 及び CaF_2 のうちの少なくとも 1 種を含む多元系熔融塩である請求項 1 に記載の熔融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 11】

前記 $TiCl_4$ を含む金属塩化物は、 $TiCl_4$ 及び他の金属塩化物を含む混合物である請求項 1 に記載の溶融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 12】

生成される Ti 又は Ti 合金は平均粒径が $0.5 \sim 50 \mu m$ の粒体である請求項 1 に記載の溶融 Ca 合金を Ca 移送媒体とする Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】熔融Ca合金をCa移送媒体とするTi又はTi合金の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関し、更に詳しくは、還元剤であるCaを循環使用し、且つそのCaの移送媒体として、合金電極に使用される熔融Ca合金を用いるTi又はTi合金の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属Tiの工業的な製法としては、 $TiCl_4$ をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTiの原料である $TiCl_4$ がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である $MgCl_2$ が除去される。

【0003】

還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に熔融Mgを充填し、その液面に上方から $TiCl_4$ の液体を供給する。これにより、熔融Mgの液面近傍で $TiCl_4$ がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降する。これと同時に、熔融 $MgCl_2$ が液面近傍に副生するが、熔融 $MgCl_2$ の比重は熔融Mgの比重より大きい。この比重差のため、副生した熔融 $MgCl_2$ が下方に沈降し、代わりに熔融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に熔融Mgが供給され続け、反応が継続される。

【0004】

クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品を製造することが可能である。しかし、バッチ式であるために製造コストが高み、製品価格が非常に高くなる。その上、 $TiCl_4$ の供給速度を上げることが困難なことも、製造コストが高む原因の一つになっている。 $TiCl_4$ の供給速度が制限される理由としては次の3つが考えられる。

【0005】

クロール法での生産性を高めるには、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度、即ち熔融Mgの液面への単位面積・単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、供給速度を大きくしすぎると、熔融Mgの液面で起こる還元反応の奪熱が間に合わなくなるため、反応によって液面で生成された熔融 $MgCl_2$ の温度が上昇し、その比重が小さくなってMgの比重に近づく。このこともあって前述した比重差置換の速度が間に合わなくなり、液面に $MgCl_2$ が残ってこれに $TiCl_4$ が供給されるようになるため、 $TiCl_4$ の利用効率が下がる。その結果、供給原料が未反応の $TiCl_4$ ガスや $TiCl_3$ などの未反応生成ガス（これらを未反応ガスという）となって反応容器外へ排出される。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うために避ける必要がある。これらの理由から、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度には限界がある。

【0006】

$TiCl_4$ の供給速度を大きくすると、液面より上方の容器内面におけるTi析出量が多くなる。還元反応が進むにつれて熔融Mgの液面を断続的に上昇させるため、容器上部内面における析出Tiが、還元反応の後半では熔融Mgに漬かり、Mg液面の有効面積が減少し、反応速度が低下する。これを抑えるために、 $TiCl_4$ の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTi析出を抑制することが必要となる。容器上部内面におけるTi析出を抑制するための別の対策が特許文献1により提示されているが、十分ではない。

【0007】

【特許文献1】特開平8-295955号公報

【0008】

クロール法では又、反応容器内の熔融Mg液の液面近傍だけで反応が行われるため、発

熱エリアが狭い。そのため、高速でTiCl₄を供給すると、冷却が間に合わなくなる。これも、TiCl₄の供給速度が制限される大きな理由である。

【0009】

TiCl₄の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、熔融Mg液の液面近傍でTiが粒子状に生成され、沈降する。しかし、熔融Mgの濡れ性(粘着性)のため、生成されたTi粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも熔融液の温度により焼結して粒成長し、微粉として反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。Tiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのはまさにこのためである。

【0010】

クロール法以外のTi製造方法に関しては、TiCl₄の還元剤としてMg以外に例えばCaの使用が可能ながことが特許文献2に記載されている。そして、Caによる還元反応を用いたTi製造方法としては、反応容器内にCaCl₂の熔融塩を保持し、その熔融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、熔融塩中にCaを溶け込ませると共に、下方からTiCl₄ガスを供給して、CaCl₂の熔融塩中で溶解CaとTiCl₄を反応させる方法が特許文献3に記載されている。

【0011】

【特許文献2】米国特許第2205854号明細書

【0012】

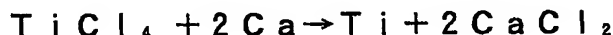
【特許文献3】米国特許第4820339号明細書

【0013】

Caによる還元では、化学式1の反応により、TiCl₄から金属Tiが生成され、それと共にCaCl₂が副生する。CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的にはTiCl₄の還元剤に適している。特に、特許文献3に記載された方法では、Caを熔融CaCl₂中に溶解させて使用する。熔融CaCl₂中でのCa還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面にTiCl₄を供給する場合と比べて反応場が広がり、発熱領域も広がり冷却が容易になることから、Tiの原料であるTiCl₄の供給速度を大幅に増大でき、生産性の大幅な向上を期待できる。

【0014】

【化1】



【0015】

しかしながら、特許文献3に記載された方法は、工業的なTi製造法としては成立し得ない。なぜなら、還元剤として金属Caの粉末を使用するからである。即ち、金属Caの粉末は極めて高価であるため、これを購入して使用すると、製造コストは、TiCl₄の供給速度が制限されるクロール法よりも高価となるのである。加えて、反応性が強いCaは取り扱いが非常に難しく、このことも、Ca還元によるTi製造方法の工業化を阻害する大きな要因になっている。

【0016】

更に別のTi製造方法としては、特許文献4に記載されたオルソンの方法がある。これは、TiCl₄を経由せず、TiO₂をCaにより直接還元する酸化物直接還元法の一つである。酸化物直接還元法は高能率であるが、高純度のTiを製造するのには適さない。なぜなら、高純度のTiO₂を使用しなければならないからである。

【0017】

【特許文献4】米国特許第2845386号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、高純度の金属Ti又はTi合金を高効率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは、高純度の金属Tiを高効率に製造するためには、 $TiCl_4$ のCa還元が不可欠であると考え、特許文献3に記載されたような $CaCl_2$ の熔融塩中に溶解するCaの利用を企画した。この場合、還元反応容器内では、前記した化学式1の反応が進行し、これに伴い熔融塩中のCaが消費され、これを補うために、特許文献3に記載された方法では、金属Caの粉末を還元反応容器内に供給し続ける必要がある。

【0020】

本発明者らは、Ca還元によるTi製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される熔融塩中のCaを経済的に補充する必要があると考え、その補充手段として、熔融塩の電気分解によるCaの補充、及びこれによるCaの循環使用を案出した。即ち、還元反応に伴い熔融塩中のCaが消費されるが、その熔融塩を電気分解すれば熔融塩中にCaが生成し、こうして得られたCaリッチの熔融塩を還元反応に再使用すれば、外部からのCa補充が不要になるのである。しかも、この方法では、Caを独立して取り出す手間も不要となり、この点からも経済性が向上する。なぜなら、Caは固体として独立に抽出する場合、非常な困難を伴う。しかし、熔融塩中にCaを生成するだけであれば比較的容易である。

【0021】

しかしながら、この方法では、還元反応容器と電解槽との間で多量の熔融塩を循環させる必要があり、設備が大がかりになる。そこで本発明者らは、電解工程での陰極に溶融合金電極を用い、これをCaの移送媒体として利用することを企画した。即ち、 $CaCl_2$ の電気分解における効率アップのために溶融合金電極（陰極）を用いること自体は、例えば米国特許第4992096号明細書に記載されており、公知である。本発明者らは、この溶融合金電極が、Caを循環使用する際のCa移送媒体として利用でき、これによれば多量の熔融塩を循環させずとも、Caの循環使用が可能になる点に着目した。

【0022】

本発明はかかる着想を基礎として開発されたものであり、Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、 $CaCl_2$ を含む熔融塩を、熔融Ca合金を陰極に用いて電気分解することにより、前記熔融Ca合金中のCa分を増加させる、電気分解によるCa生成工程と、Ca生成工程によりCaが増加した熔融Ca合金を、 $CaCl_2$ を含む熔融塩に接触させて、該熔融塩中にCaを溶解させるCa補充工程と、Ca補充工程によりCaが溶解した熔融塩に、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物を供給して、熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる、還元反応によるTi生成工程とを含むことを特徴とする熔融Ca合金をCa移送媒体とするTi又はTi合金の製造方法を要旨とする。

【0023】

本発明の熔融Ca合金をCa移送媒体とするTi又はTi合金の製造方法においては、 $CaCl_2$ を含み且つCaが溶解した熔融塩に、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物を供給する。これにより、熔融塩中に粒状及び／又は粉状のTi又はTi合金が生成する（以下これをTi粉又はTi合金粉と総称する）。Ti粉又はTi合金粉の生成に伴い、熔融塩中のCaが消費されるため、熔融塩を電気分解し、熔融塩中にCaを補充するが、その電気分解の際に陰極として熔融Ca合金を用いる。

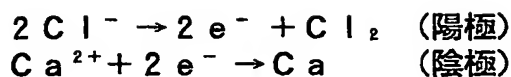
【0024】

熔融 $CaCl_2$ を電気分解すると、化学式2に示す反応が起こり、陰極側にCaが生成する。ここで、この陰極にMg-Caなどの熔融Ca合金を用いると、陰極側に生成するCaが熔融Ca合金中に固溶或いは合金の形で取り込まれ、Caリッチの熔融Ca合金ができる。そして、このCaリッチの熔融Ca合金を、還元反応に使用される熔融塩に接触させる。そうすると、熔融Ca合金中のCaが熔融塩に溶解し、還元反応で消費されるC

aが補充されることになる。

【0025】

【化2】



【0026】

即ち、還元反応で消費されるCaを補充するための電気分解において、陰極に溶融Ca合金を用い、且つ、その溶融Ca合金をCaの移送媒体として用いることにより、金属Caの補給なしに、しかもCaの独立した取り扱いも大量の溶融塩の循環も行なうことなく、極めて経済的かつ効率的に金属Tiが還元製造されることになる。

【0027】

加えて、溶融塩中でのCa還元によるTi粒の生成では、還元反応場が広がり、同時に発熱領域も広がる。更に、850℃での蒸気圧はMgが50mmHg(6.7kPa)であるのに対し、Caは2mmHg(0.3kPa)と極めて小さい。この蒸気圧の違いのため、容器上部内面へのTi析出量はMgに比べてCaの方が格段に少ない。従って、本発明の合金陰極を介したTi又はTi合金の製造方法においては、TiCl₄供給速度の大幅増大も可能になる。

【0028】

その上、CaはMgより濡れ性(粘着性)が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaがCaCl₂に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集が少なく、焼結も圧倒的に少ない。このため、生成Tiを粉末状態で反応容器外へ取り出すことができ、連続的なTi製造操作も可能になる。

【0029】

本発明の溶融Ca合金をCa移送媒体とするTi又はTi合金の製造方法においては、電気分解によるCa生成工程を実施するために電解槽が必要であり、還元反応によるTi生成工程を実施するために反応槽が必要である。ここで、電解槽と反応槽は、一つの槽で共用することができるし、二つの槽を別々に使用することもできる。

【0030】

電解槽と反応槽を別々に使用する場合は、例えばCaCl₂を含む溶融塩を電解槽及び反応槽内に保持し、電解槽内で電解によるCa生成工程を行なうと共に、電解槽から反応槽へ溶融Ca合金を輸送して、反応槽内でCa補充工程及びTi生成工程を行ない、反応槽内でCaが消費された溶融Ca合金を電解槽へ逆送する。

【0031】

この場合、電解槽と反応槽の間で溶融塩に温度差をつけることができる。これは次のような利点を生む。例えば電解槽における溶融塩の温度を、反応槽における溶融塩の温度より低くする。即ち、高温還元と低温電解の組合せである。高温還元では、Caの反応性が上がり、Ti又はTi合金の生成効率が向上する。低温電解では、溶融塩中のCaの溶解度が下がり、溶融塩から溶融Ca合金へのCaの移行が促進される。

【0032】

電解槽と反応槽を一つの槽で共用する場合は、例えば電解槽を兼ねる反応槽内にCaCl₂を含む溶融塩を保持して、溶融Ca合金を陰極に用いた電気分解を行なうと共に、反応槽内の溶融塩、及び該溶融塩と溶融Ca合金の界面を、隔壁により陽極側と反陽極側に分離し、陽極側でCa生成工程を行ない、反陽極側でCa補充工程及びTi生成工程を行なう。

【0033】

この場合、電解槽と反応槽の間で溶融塩に温度差をつける操作は困難であるが、槽構造は簡単になり、溶融Ca合金を輸送する設備、コストも不要になる。

【0034】

熔融塩中に生成したTi粒の取り扱いに関しては、反応槽内で熔融塩から分離することも可能であるが、その場合はバッチ方式となる。生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、熔融塩と共に反応容器外へ抜き取り、容器外で熔融塩からのTi粒の分離を行うのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などにより、Ti粒を熔融塩から簡単に分離することができる。

【0035】

Ti又はTi合金から分離された熔融塩の取り扱いに関しては、これを、電気分解によるCa生成工程及び／又は還元反応によるTi生成工程に導入するのが合理的、経済的である。

【0036】

また、Ti分離工程でTi又はTi合金から分離された熔融塩を、Ti生成工程に使用してCaが消費された熔融Ca合金と反応させて、熔融塩中の未反応Caにより熔融Ca合金中のCaを増加させ、その熔融Ca合金をCa補充工程に使用することが可能である。こうすれば、電気分解によらずに、熔融Ca合金中のCaを補充することができる。また、Ti又はTi合金から分離された熔融塩中の未反応Caを除去することができる。これは、Ti又はTi合金から分離された熔融塩を電気分解によるCa生成工程へ導入する場合に有利となる。

【0037】

即ち、Tiの生成に使用した後の熔融塩を電解工程へ導入する場合、熔融塩に含まれる未反応のCaが電解工程へ混入する。未反応のCaが電解工程へ混入すると、そのCaが、陽極側に生成したCl₂と結合してCaCl₂に戻る、いわゆるバックリアクションが発生し、電流効率が低下する。電解工程へ導入する熔融塩から事前に未反応Caを除去しておけば、未反応Caの混入及びこれによるバックリアクションが防止される。

【0038】

この電気分解によらないCa補充も低温で行なうのがよい。低温の場合、熔融塩におけるCaの溶解度が低下し、未反応Caの除去効率が上がると共に、熔融Ca合金中のCaの増加が促進される。

【0039】

合金電極を構成するCa合金としては、Mg-Ca、Al-Caなどが好ましい。なぜなら、これらの融点がMg-Caで500℃以上、Al-Caで600℃以上と比較的低いからである。この低い融点を確保するために、Mg-CaはCa濃度が45%以下で使うのが好ましく、15%以下で使うのが特に好ましい。Al-CaはCa濃度が20%以下で使うのが好ましい。

【0040】

一方、熔融塩としては、基本的に融点が780℃のCaCl₂を用いるが、CaCl₂-NaCl、CaCl₂-KClといった2元系の熔融塩や、CaCl₂-NaCl-KClといった3元系の熔融塩のように、CaCl₂に対して他の塩、例えばNaCl、KCl、LiCl及びCaF₂のうちの少なくとも1種を混合し、多元系熔融塩とすることが可能である。混合熔融塩を使用すれば、融点が下がり、熔融塩の温度を下げる事が可能となる。熔融塩の温度を下げる事ができれば、前述した低温電解や低温のCa合金生成が容易になる。また、炉材の耐久性が増すし、液面からのCaや塩の蒸発を抑制できる。なお、低温電解では、熔融塩の温度が低くなることにより、溶解度だけでなく対流や拡散も抑制され、この面からも前述したCaのバックリアクションが抑制される。熔融塩の温度の下限については、陰極に使用する熔融Ca合金を凝固させないために、そのCa合金の融点より高いことが必要である。

【0041】

熔融塩中へのTiCl₄の供給形態としては、TiCl₄を熔融塩中へガス状態で直接供給するのが、熔融塩中のCaに対するTiCl₄の反応効率が高いことから特に好ましいが、TiCl₄液の供給も可能であり、更には熔融塩の液面にTiCl₄液体やガスを

供給することも可能である。

【0042】

そして更に、 $TiCl_4$ の供給に関して、 $TiCl_4$ のCa還元法では、Mg還元によるクロール法と比べて、次のような興味ある事実も判明した。

【0043】

Mg還元を用いるクロール法では、熔融Mg液の液面に $TiCl_4$ の液体を供給するが、過去には反応場の拡大を狙って熔融Mg液の液中に $TiCl_4$ のガスを供給することも考えられた。しかし、前述したとおり、Mgの蒸気圧が大きいため、供給ノズルへMg蒸気が侵入し、 $TiCl_4$ と反応して供給管を閉塞させてしまう。また、熔融塩中に $TiCl_4$ のガスを供給しても、ノズル閉塞の問題は依然として残る。なぜなら、供給管の閉塞頻度は低下するが、 $TiCl_4$ のバブリングにより熔融物が攪拌され、供給ノズルに熔融Mgが到達する場合があるからである。そして何よりも、熔融塩中に $TiCl_4$ を供給しても、その熔融液中にMgが溶解しにくいいため、Ti析出反応が起こりにくい。

【0044】

これに対し、 $TiCl_4$ のCa還元法では、熔融塩中に $TiCl_4$ のガスを供給する場合に供給ノズルの閉塞が発生しにくい。このため、熔融塩中への $TiCl_4$ ガスの供給が可能となる。ノズルが閉塞しにくい理由としては、熔融Caの蒸気圧が小さいことの関与も考えられる。

【0045】

即ち、 $TiCl_4$ のCa還元法である本発明のTi又はTi合金の製造方法においては、 $TiCl_4$ のガスや液体を熔融塩中へ直接供給するのが好ましく、ガス状態での供給が特に好ましいが、実際の操業上もこの供給形態が問題なく可能なのである。また、熔融塩の液面に $TiCl_4$ の液体やガスを供給することを妨げないが、これらの供給形態も問題なく可能である。

【0046】

電気分解で生成された Cl_2 の取り扱いについては、これを TiO_2 に反応させて $TiCl_4$ を生成し、これを反応容器内でのTiの生成反応に使用するのが好ましい。

【0047】

Tiの原料に関しては、基本的に $TiCl_4$ を使用するが、 $TiCl_4$ と他の金属塩化物とを混合して使用することで、Ti合金を製造することも可能である。 $TiCl_4$ も他の金属塩化物も同時にCaにより還元されるため、この方法によってTi合金粒を製造することができるのである。

【0048】

生成されるTi粒又はTi合金粒のサイズについては、平均で $0.5 \sim 50 \mu m$ が好ましい。なぜなら、これらの粒が熔融塩中で生成した後、その粒を熔融塩から取り出すことになるが、熔融塩と一緒に流動するような小さいサイズでなければ、その取り出しが難しくなる。従って、適正なサイズとしては $50 \mu m$ 以下が好ましい。また、適正最小径を $0.5 \mu m$ とするのは、これより小さなものでも取り出しは可能であるが、熔融塩との分離が難しくなるからである。

【発明の効果】

【0049】

本発明の熔融Ca合金をCa移送媒体とするTi又はTi合金の製造方法は、 $TiCl_4$ を還元する方法であるので、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。その還元剤にCaを使用し、特に、 $CaCl_2$ を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、その熔融塩中のCaに $TiCl_4$ を含む金属塩化物を反応させて熔融 $CaCl_2$ 液中にTi又はTi合金を生成させるので、Ti原料である $TiCl_4$ の供給速度を増大できる。更にTi又はTi合金を粒状及び／又は粉状の形で生成できることにより、連続的な製法を可能にする。そして何よりも、熔融塩の電気分解によりCaを生成補充すると共に、その電気分解にCa合金陰極を使用し、このCa合金陰極を補充Caの移送媒体として利用するので、高価な金属Caの補充はもとより、取り扱いが難しいCaの操作も、大が

りな熔融塩の循環操作さえも不要にする。その結果、高純度の金属 Ti 又は Ti 合金を能率よく経済的に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0050】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の第1実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。

【0051】

第1実施形態では、還元反応による Ti 生成工程を行う反応槽1と、電気分解による Ca 補充工程を行なう電解槽2とが使用される。反応槽1は、熔融塩として Ca が比較的多量に溶解した Ca リッチの熔融 CaCl_2 を保持する。 CaCl_2 は融点が約 780°C であり、その熔融塩はその融点以上に加熱されている。

【0052】

反応槽1内は、耐熱性の隔壁3により底部を除いて2分割されており、一方は還元室4、他方は後述する熔融 Ca 合金を熔融塩に接触させて熔融 Ca 合金から熔融塩中へ Ca を溶解させる Ca 補充室5である。両室は反応槽1内の下部で連通し、熔融塩の自由な往來を保証する。

【0053】

還元室4では、容器内の熔融塩中にガス状の TiCl_4 が分散して注入されることにより、これが熔融塩中の溶解 Ca により還元され、粒子状の金属 Ti が生成される。生成された Ti 粒は比重差により逐次、還元室4の底に溜まる。

【0054】

還元室4の底に溜まる Ti 粒は、その底に存在する熔融塩と共に、還元室4から抜き出され、Ti 分離工程に送られる。Ti 分離工程では、還元室4から熔融塩と共に抜き出された Ti 粒が熔融塩から分離される。具体的には、その Ti 粒を圧縮して熔融塩を絞り取る。Ti 分離工程で得られた Ti 粒は溶解され Ti イングットとされる。

【0055】

一方、Ti 分離工程で Ti 粒から分離された熔融塩は使用済みの熔融塩であり、Ca が消費され、Ca 濃度が低下している。この熔融塩は前述の電解槽2へ送られる。

【0056】

電解槽2は、熔融塩である熔融 CaCl_2 を収容しており、該熔融 CaCl_2 を陽極6と陰極7で電気分解する。これにより、陽極6の側では Cl_2 ガスが発生し、陰極7の側では Ca が生成される。

【0057】

ここで、陰極7は合金電極であり、具体的には、電解槽2内の熔融塩に挿入される絶縁性で底面開放の耐熱容器8と、耐熱容器8内に収容された熔融 Ca 合金9と、耐熱容器8の天板部を貫通して熔融 Ca 合金9に挿入された電極棒10とを具備している。この陰極7の側で生成される Ca は、耐熱容器8内の熔融 Ca 合金9に合金や固溶の形で取り込まれる。これにより、耐熱容器8内の熔融 Ca 合金9の Ca 濃度が上昇する。

【0058】

耐熱容器8内の熔融 Ca 合金9の Ca 濃度が所定濃度（例えば15%）になると、その高 Ca 濃度の熔融 Ca 合金9を第1の輸送管11により反応槽1内の Ca 補充室5へ上方から注入する。

【0059】

このとき、Ca 補充室5内の熔融塩上には、前回に注入された熔融 Ca 合金9' が浮上している。この熔融 Ca 合金9' は注入時は高 Ca 濃度であり、下方の熔融塩に Ca を放出し溶解させることにより、低 Ca 濃度（例えば数%）になっている。そこで、耐熱容器8内から Ca 補充室5への高 Ca 濃度の熔融 Ca 合金9の輸送と並行して、Ca 補充室5の熔融塩上に浮上する使用済みの低 Ca 濃度の熔融 Ca 合金9' を、第2の輸送管12により耐熱容器8内へ輸送する。

【0060】

これにより、Ca補充室5内では、熔融Ca合金9から下方の熔融塩にCaの溶解補充が続けられる。その結果、還元室4でのTi粒の生成に伴って消費されるCaが補われ、その生成反応が継続される。

【0061】

一方、陽極6の表面近傍で発生したCl₂ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、TiO₂とCが塩化处理されることにより、Tiの原料であるTiCl₄が生成され、このとき同時にCO₂ガスも排出される。生成されたTiCl₄は反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

【0062】

一方、陽極8の表面近傍で発生したCl₂ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、TiO₂が塩化处理されることにより、Tiの原料であるTiCl₄が生成される。生成されたTiCl₄は反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

【0063】

このように、第1実施形態では、反応槽1でのCa還元反応により熔融塩中のCaが消費されるが、そのCaが電解槽2での熔融塩の電気分解により生成され、還元反応によるTi粒の生成に循環使用される。しかも、Caの循環使用にあたって反応槽1と電解槽2の間で熔融塩を循環させる必要がない。電解槽2での陰極に熔融Ca合金9を用い、これをCaの移送媒体として利用して反応槽1と電解槽2の間で往復させるだけで、反応槽1内の熔融塩へCaを供給し続けることができ、Ti製造が継続される。

【0064】

これにより、固体Caの補充も取り出しも行うことなく、また大量の熔融塩の循環を行なうこともなく、極めて簡単に、Ca還元による高品質なTi粒が連続的に製造される。なお、熔融塩の温度は、いずれの工程でもCaCl₂の融点(約780℃)より高い温度(例えば800~850℃)に管理されている。

【0065】

図2は本発明の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。第2実施形態は、第1実施形態と比べて次の点が相違する。

【0066】

熔融塩として、CaCl₂と他の塩化物を混合した低融点の多元系熔融塩を用いる。Ti分離工程でTi粒から分離された熔融塩を電解槽2へ導入する前に、その熔融塩をCa除去槽13へ導入する。そして、熔融塩の融点を例えば650℃程度とすれば、反応槽1では熔融塩の温度を850℃程度に高めた高温操業を行なう。一方、電解槽2及びCa除去槽13では熔融塩の温度を700℃程度に下げた低温操業を行なう。

【0067】

反応槽1で高温操業(高温還元)を行なうことにより、Caの反応性が上がり、熔融塩においてCaCl₂の含有比が低下したことによる反応性の低下を補うことが可能になる。一方、電解槽2及びCa除去槽13で低温操業を行なうことにより、電解槽2へ導入される熔融塩中の未反応Caが事前に除去され、未反応Caによるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が抑制される。

【0068】

即ち、反応槽1からTi分離工程を介して電解槽2へ送られてくる熔融塩は、使用済みの熔融塩であり、溶解Caが消費されてはいるものの、未反応の溶解Caを含んでいる。未反応のCaが電解工程に混入すると、陽極6の側で発生するCl₂ガスと反応し、CaCl₂に戻る、いわゆるバックリアクションが起こり、これに電解電流が消費されることにより電流効率が低下する。

【0069】

Ca除去槽13では、Ti分離工程から導入される熔融塩(未反応Ca含有)が、反応槽1内のCa補充室5から電解槽2内の耐熱容器8内へ輸送される使用済みの低Ca濃度の熔融Ca合金9'の一部と混合される。これにより、熔融塩中の未反応Caが低Ca濃

度の熔融Ca合金9'に取り込まれ、未反応Caが除去されると共に、高Ca濃度の熔融Ca合金9が生成される。……

【0070】

こうして未反応Caが除去された熔融塩が電解槽2へ導入されることにより、熔融塩が無駄なく循環使用され、しかも、熔融塩中の未反応Caによるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が抑制される。Ca除去槽13で副生された高Ca濃度の熔融Ca合金9は、反応槽1内のCa補充室5に導入される。

【0071】

電解槽2で低温操業を行なうことにより、熔融塩におけるCaの溶解度が低下すると共に、熔融塩の対流や拡散も抑制され、これらの点からもバックリアクションが抑制される。また、Ca除去槽13で低温操業を行なうことにより、Ca溶解度が低下して、Caが析出し、析出したCaが合金に吸収される。

【0072】

このように、第2実施形態では反応槽1と電解槽2との間で熔融塩に温度差を付与することにより、電気分解によるCa生成工程での電流効率を上げることができる。

【0073】

図3は本発明の第3実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。第3実施形態は、第1実施形態及び第2実施形態と比べて次の点が相違する。

【0074】

反応槽1は電解槽を兼ねており、底が深い還元室14と底が浅い電解室15とからなる。陽極6は電解室15内の還元室側に配置されており、陰極7を構成する耐熱容器8は、還元室14と電解室15の境界部に両室に跨がって配置されている。そして、反応槽1内の熔融塩は、還元室14と電解室15の境界部に設けられた隔壁16により、耐熱容器8内の熔融Ca合金9と熔融塩との界面と共に、陽極側と反陽極側に分離されている。換言すれば、陽極側は底が浅い電解室15に対応し、反陽極側は底が深い還元室14に対応する。

【0075】

操業では、反応槽1内の反陽極側、即ち還元室14で、Tiの原料であるTiCl₄が熔融塩中に導入され、熔融塩中のCaにより還元されてTi粒を生成する。一方、反応槽1内の陽極側、即ち電解室15では、陽極6と陰極7とによる熔融塩の電気分解により、Caが生成する。生成したCaは耐熱容器8内の熔融Ca合金9に取り込まれる。熔融Ca合金9に取り込まれたCaは、反応槽1内の反陽極側、即ち還元室14で熔融塩中に放出され溶解する。これにより、Ti粒の生成に伴って消費されるCaが補充される。

【0076】

第3実施形態の特徴としては、第1に、反応槽1が電解槽を兼ねることにより槽構造が簡単である。第2に、熔融Ca合金9の槽間輸送が行なわれないので、操業効率が上がる。また、槽間輸送を行なうための設備が不要となり、この点からも設備が簡略化される。ただし、還元領域と電解領域で熔融塩に温度差を付与するのは困難である。

【0077】

第3実施形態においても、電解室15へ導入する熔融塩中のCaを事前に除去できることは、第2実施形態と同様である。

【0078】

なお、いずれの実施形態でも、電気分解によるCa生成工程では熔融塩から熔融Ca合金へのCa吸収が起り、還元反応によるTi生成工程では熔融Ca合金から熔融塩へのCa放出が起こるが、その理由について本発明者らは次のように考えている。

【0079】

合金電極と熔融塩の陽極側界面ではCaが発生するが、陽極側では電位があるために、発生した金属Caは陰極である合金電極へ取り込まれる。その結果、合金電極のCa濃度が高まる。一方、合金電極と熔融塩の反陽極側界面では電位がないため、合金電極と熔融塩のCa濃度差のために、合金電極から熔融塩へCaが溶け込んでいく。熔融塩中のCa

濃度が還元反応によって低下しているので、Caが熔融塩へ溶け込むことができるわけである。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】本発明の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【図2】本発明の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【図3】本発明の第3実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【符号の説明】

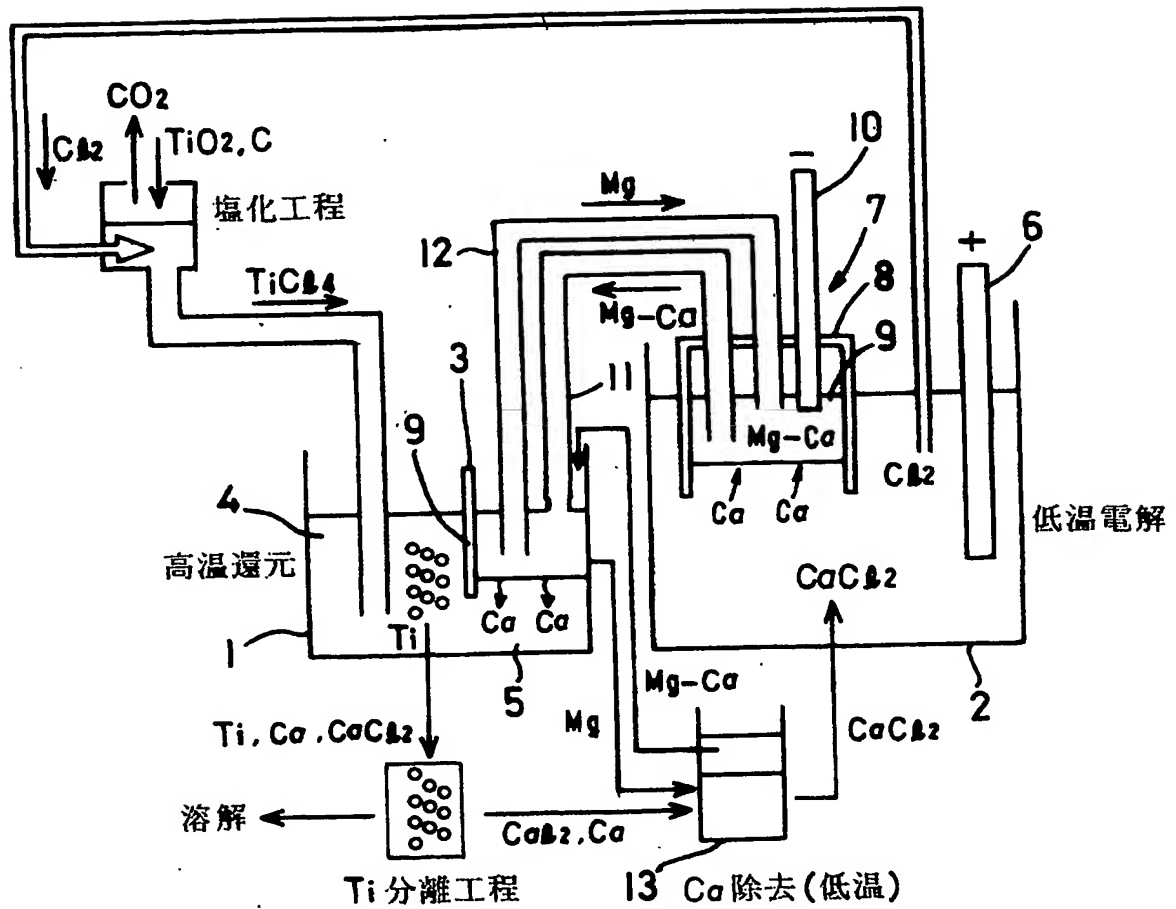
【0081】

- 1 反応槽
- 2 電解槽
- 3, 16 隔壁
- 4 還元室
- 5 Ca補充室
- 6 陽極
- 7 陰極
- 8 耐熱容器
- 9, 9' 熔融Ca合金
- 10 電極棒
- 11, 12 輸送管
- 13 Ca除去槽
- 14 還元室
- 15 電解室

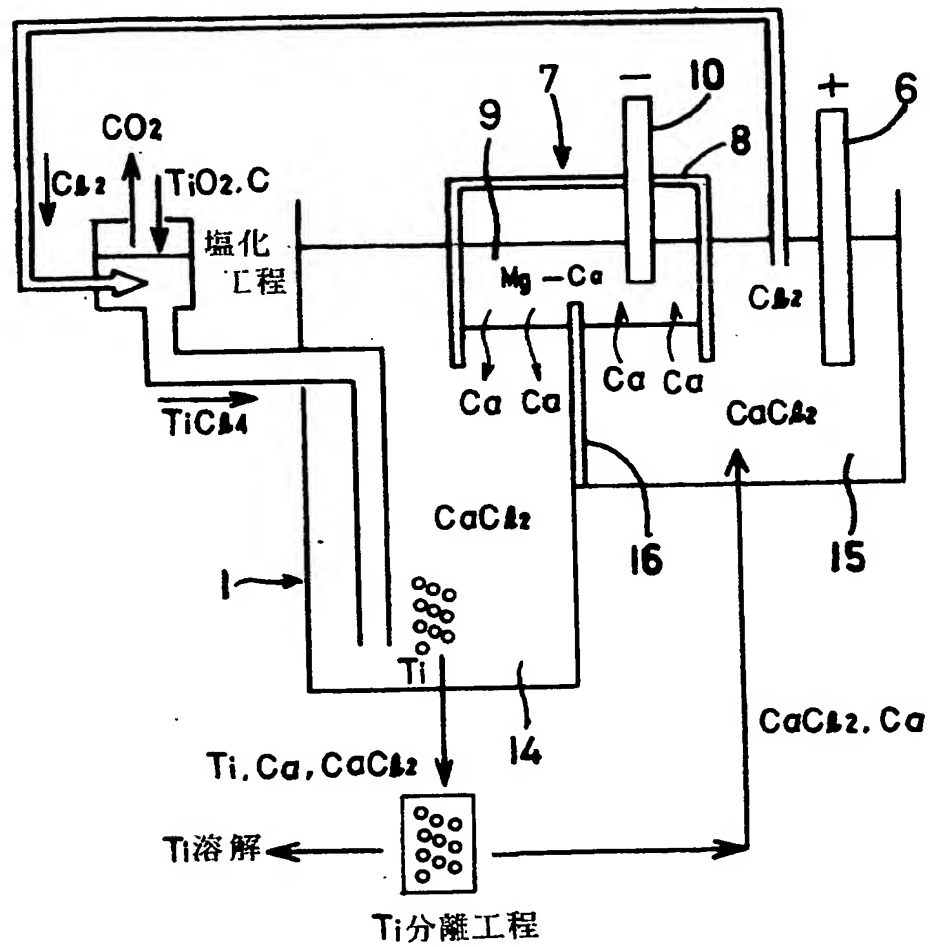


【書類名】 図面

【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 $TiCl_4$ を Mg により還元するクロール法より、高能率に金属 Ti を製造する。

【解決手段】 $CaCl_2$ を含みかつ Ca が溶解した熔融塩を反応槽 1 内に保持する。反応槽 1 内の熔融塩中に、 Ti 原料である $TiCl_4$ のガスを供給する。反応槽 1 内の熔融塩中で、 $TiCl_4$ が熔融塩中の溶解 Ca により広い領域で還元され、粒子状の金属 Ti が効率的に生成される。同様の熔融塩を電解槽 2 内に保持し、陽極 6 と陰極 7 で電気分解することにより、陰極 7 の側に Ca を生成する。陰極 7 に熔融 Ca 合金 9 を用い、陰極 7 の側に生成する Ca を熔融 Ca 合金 9 に吸収させる。 Ca 濃度が上昇した熔融 Ca 合金 9 を反応槽 1 に輸送し、反応槽 1 内の熔融塩と接触させることにより、熔融塩中に Ca を供給する。 Ti の生成反応に伴って消費される Ca を補い、 Ti の生成反応を継続させる。反応槽 1 で Ca 濃度が低下した熔融 Ca 合金 9 を電解槽 2 に逆送し、 Ca 濃度を回復させる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 7 4 4 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 7 0 6 4 9 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県尼崎市東浜町 1 番地

氏 名

住友チタニウム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.